

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



(8)

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>H01B 1/12</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/05040</b> (43) Date de publication internationale: 5 février 1998 (05.02.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01408</p> <p>(22) Date de dépôt international: 28 juillet 1997 (28.07.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/09521 29 juillet 1996 (29.07.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMIS-SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PRON, Adam [PL/PL]; Appartement 7, Westerplatte 3, PL-31-033 Cracovie (PL). NICOLAU, Yann-Florent [FR/FR]; 266, chemin La Touvière, F-38330 Saint-Nazaire-les-Eymes (FR). NECHTSCHHEIN, Maxime [FR/FR]; 991, route de la Relatière, F-38410 Saint-Martin-d'Uriage (FR). GENOUD, Françoise [FR/FR]; 10, rue Helbrenner, F-38100 Grenoble (FR).</p> <p>(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: COMPOSITION FOR PRODUCING A CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL CONTAINING A POLYANILINE, AND RESULTING COMPOSITE MATERIAL</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU COMPOSITE CONDUCTEUR CONTENANT UNE POLYANILINE ET MATERIAU COMPOSITE OBTENU A PARTIR DE CETTE COMPOSITION</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Compositions for producing composite materials containing a polyaniline are disclosed. The compositions consist of a solution of the following components in a solvent such as m-cresol: (a) a conductive polyaniline protonated by a protonating agent capable of promoting polyaniline dissolution in the solvent, e.g. phenylphosphonic acid; (b) an insulating polymer selected, e.g., from cellulose polymers and polyvinyl chlorides, e.g. cellulose acetate; and (c) an insulating plasticiser such as a mixture of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and triphenyl phosphate. The solution may be cast and the solvent evaporated off to give a flexible film of conductive composite material having good electrical and mechanical properties.</p>		
<p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne des compositions pour la fabrication de matériaux composites contenant une polyaniline. Ces compositions sont constituées par une solution dans un solvant tel que le m-crésol des constituants suivants: a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant, par exemple l'acide phénylphosphonique, b) un polymère isolant choisi par exemple parmi les polymères cellulosiques et les poly(chlorure de vinyle) tel que l'acétate de cellulose, et c) un plastifiant isolant tel qu'un mélange de phtalate de diméthyle, phtalate de diéthyle et phosphate de triphényle. Par coulé de cette solution et évaporation du solvant, on peut obtenir un film flexible de matériau composite conducteur ayant de bonnes propriétés électriques et mécaniques.</p>		

# *UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU COMPOSITE  
CONDUCTEUR CONTENANT UNE POLYANILINE ET MATERIAU  
COMPOSITE OBTENU A PARTIR DE CETTE COMPOSITION

5

## DESCRIPTION

## Domaine technique

La présente invention a pour objet la  
fabrication de matériaux composites conducteurs de  
10 l'électricité contenant une polyaniline.

Elle concerne en particulier la fabrication de  
films conducteurs, hautement transparents, ayant de  
bonnes propriétés mécaniques, qui comprennent une  
matrice hôte de polymère isolant dans laquelle est  
15 répartie une polyaniline conductrice conférant à  
l'ensemble une conductivité électrique.

Des films de ce type peuvent être utilisés en  
particulier dans le blindage électrostatique ou les  
vitrages dégivrants.

20

## Etat de la technique antérieure

Pour obtenir la conductivité électrique avec  
des matériaux composites de ce type, il est nécessaire  
25 que le polymère conducteur qui constitue la phase  
conductrice, forme un réseau continu dans le matériau.  
Ceci ne peut être obtenu qu'à partir d'un certain seuil  
appelé « seuil de percolation », qui peut être défini  
comme la fraction volumique minimale de phase  
30 conductrice qui rend le matériau conducteur à l'échelle  
macroscopique. Ce seuil de percolation peut être  
déterminé à partir de la formule suivante :

$$\sigma(f) = c(f-f_c)^t.$$

dans laquelle :

$\sigma$  représente la conductivité,

$c$  est une constante,

5  $t$  est l'exposant critique,

$f$  représente la fraction volumique de la phase conductrice,

$f_c$  est la fraction volumique de la phase conductrice au seuil de percolation.

10 La publication faite par M.A. Knackstedt et A. P. Roberts dans Macromolecules, 29, 1996, pp. 1369-1371, donne des explications sur le seuil de percolation.

15 Ce seuil dépend fortement de la morphologie de la phase conductrice. Ainsi, lorsque la phase conductrice est constituée de noir de carbone ou de métaux, le seuil de percolation est généralement très élevé et très souvent supérieur à 0,5. On a toutefois réalisé récemment des matériaux composites dont la  
20 phase conductrice est formée de noir de carbone, qui présentent un seuil de percolation très inférieur (0,4 % en poids), comme il est décrit par Gubbels et al dans Macromolécules, 28, 1995, pp. 1559-1566.

25 Dans le cas de matériaux composites où la phase conductrice est constituée d'un polymère conducteur, on peut atteindre des seuils de percolation inférieurs en utilisant des techniques de fabrication à partir d'une solution ou des techniques de fabrication par compression à chaud d'un mélange de polymères à l'état  
30 solide.

Le document US-A-5 232 631 décrit la fabrication de matériaux composites à partir d'une solution du polymère isolant formant la matrice hôte et

d'une polyaniline conductrice dans un solvant. Dans ce cas, on fait réagir tout d'abord la polyaniline avec un agent protonant approprié qui permet de la rendre soluble dans un solvant organique approprié. On utilise  
5 ensuite la solution pour former un film par coulée et évaporation du solvant. On peut atteindre avec ces techniques des seuils de percolation très bas et des conductivités élevées.

Le document EP-A- 0 643 397 décrit la  
10 fabrication de matériaux composites conducteurs comprenant également une matrice hôte de polymère isolant dans laquelle est réparti un polymère conducteur constitué par une polyaniline, qui est obtenu par moulage par compression à chaud d'un mélange  
15 du polymère conducteur et du polymère isolant auquel on ajoute généralement un plastifiant. Comme précédemment la polyaniline peut être protonée par un agent protonant organique et le compatibilisant peut être constitué par un composé aromatique qui, lors de la  
20 fabrication du matériau, dissout la polyaniline conductrice et forme une association moléculaire forte avec celle-ci, et d'autre part assure la compatibilité entre la polyaniline et le polymère isolant.

Bien que les procédés en solution donnent de  
25 bons résultats en ce qui concerne le seuil de percolation, il est toujours d'un grand intérêt d'abaisser ce seuil afin d'obtenir des matériaux présentant une conductivité électronique élevée contenant moins de polymère conducteur (polyaniline) et  
30 possédant de ce fait de meilleures propriétés mécaniques et optiques.

En effet, dans le cas de matériaux composites conducteurs contenant une polyaniline, l'abaissement du

seuil de percolation est très intéressant pour les raisons suivantes :

1) En raison des coefficients d'extinction élevés des polyanilines pour la lumière bleue et rouge, des films verts, hautement transparents ne peuvent être obtenus qu'à condition d'utiliser de très faibles teneurs en polyaniline.

2) les propriétés mécaniques de la matrice hôte de polymère isolant ne peuvent être conservées qu'avec une faible teneur en polyaniline dans le matériau composite.

#### Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour objet des compositions pour la fabrication d'un matériau composite conducteur à partir de solutions, qui permettent d'obtenir des conductivités élevées avec des quantités moins importantes de polymère conducteur.

Selon l'invention, la composition est constituée par une solution dans un solvant des constituants suivants :

a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant,

b) un polymère isolant, et

c) un plastifiant du polymère isolant.

Dans cette composition, la présence d'un plastifiant du polymère isolant permet de façon inattendue d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite et d'obtenir des conductivités élevées. Ainsi, dans ce matériau le plastifiant permet non seulement de donner une flexibilité au polymère

isolant, mais de plus d'empêcher la formation d'agrégats de polyaniline en affaiblissant les forces d'adhésion entre les grains de polyaniline. Ceci conduit à une meilleure dispersion de la polyaniline dans la matrice hôte de polymère isolant et favorise la formation d'un réseau continu de polyaniline conductrice dans le composite. Ceci permet, comme on le verra plus loin, d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite d'un facteur de 10, celui-ci étant par exemple supérieur à 0,04 en l'absence de plastifiant et devenant égal à environ 0,004 avec le plastifiant.

Dans la composition de l'invention, les polymères isolants susceptibles d'être utilisés sont des polymères fabriqués généralement à l'état plastifié comme les poly(chlorure de vinyle) et les polymères cellulosiques.

Avantageusement, on utilise comme polymère isolant un dérivé de cellulose tel que l'acétate de cellulose.

Les plastifiants utilisés sont choisis parmi les plastifiants habituels pour ces types de polymères. On peut utiliser en particulier, les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle, les phosphates d'alkyle et/ou d'aryle ainsi que des mélanges de ces composés.

Avantageusement, on utilise comme plastifiant un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

Les polyanilines conductrices utilisées dans l'invention sont de la forme émeraïdine-sel. Elles peuvent être substituées ou non substituées.

On peut également utiliser des polyanilines substituées telles que celles décrites dans les documents EP-A-0643 397 et US-A-0 532 631.

Dans l'invention, on utilise une polyaniline protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant utilisé. Des agents protonants de ce type comprennent une fonction acide et des chaînes hydrocarbonées leur conférant un caractère tensioactif et les rendant compatibles avec les solvants organiques généralement utilisés, ce qui favorise de ce fait la dissolution de la polyaniline dans le solvant.

A titre d'exemple d'agents protonants appropriés, on peut citer : les monoesters et diesters aliphatiques et/ou aromatiques d'acide phosphorique, par exemple les esters alkyliques et/ou aryliques de l'acide phosphorique, les acides arylsulfoniques et les acides arylphosphoniques.

Dans le cas des esters d'acide phosphorique, on préfère les monoesters et diesters aliphatiques.

De préférence, l'agent protonant est choisi dans le groupe constitué par les acides camphosulfoniques, l'acide phénylphosphonique, le phosphate de dibutyle et le phosphate de dioctyle.

Dans la composition de l'invention, le solvant organique peut être également de différents types mais on préfère généralement les solvants du type phénol tels que les crésols, et en particulier le méta-crésol.

Dans la composition de l'invention, les concentrations des constituants a) polyaniline protonée, b) polymère isolant et c) plastifiant sont choisies de façon que l'on puisse obtenir par évaporation du solvant un matériau composite ayant une



fraction volumique en polyaniline supérieure au seuil de percolation. Généralement les rapports des concentrations pondérales du solvant, du polymère isolant et du plastifiant sont situés dans les gammes suivantes :

- 5                   - acétate de cellulose/m-crésol : de 5 à 12 % en poids, et
- plastifiant/acétate de cellulose : de 30 à 60 % en poids.

Les compositions de l'invention peuvent être  
10 utilisées pour la fabrication de matériaux composites, notamment sous la forme de films flexibles conducteurs, hautement transparents, par coulée de la solution, suivie d'une évaporation du solvant.

Ainsi, l'invention a encore pour objet un  
15 procédé de fabrication d'un matériau composite conducteur contenant une polyaniline, qui comprend les étapes suivantes :

1) préparer une composition constituée par une solution dans un solvant des constituants a),  
20 b) et c) présentant les caractéristiques précitées,

2) former à partir de ladite composition le matériau composite conducteur par évaporation du solvant.

Généralement, on prépare la composition en  
25 mélangeant une première solution de la polyaniline protonée dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

L'invention concerne encore un matériau composite conducteur de l'électricité obtenue par ce  
30 procédé, qui comprend une matrice d'acétate de cellulose dans laquelle sont répartis une polyaniline conductrice protonée et un plastifiant constitué par un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de

diéthyle et de phosphate de triphényle, le matériau ayant une conductivité électronique de  $10^{-6}$  à  $10$  S/cm.

Avantageusement, la teneur en polyaniline de ce matériau est de 0,3 % à 5 % en poids.

5 Composition du mélange après évaporation du solvant :

- polyaniline (calculée d'après la polyaniline de base) de 0,3 à 5 % en poids ;
- agent de protonation de 0,3 à 7 % en poids ;
- 10 - acétate de cellulose de 60 à 70 % en poids ;
- plastifiant de 15 à 40 %.

De préférence, la polyaniline est protonée par l'acide phénylphosphonique.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins annexés.

20

Brève description des dessins.

Les figures 1 à 4 sont des graphiques illustrant la conductivité de matériaux composites conducteurs, obtenus par le procédé de l'invention en fonction de leur teneur en polyaniline ; les figures 1 à 4 correspondent à l'utilisation de divers agents protonants.

30

## Exposé détaillé des modes de réalisation.

### Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare un matériau composite conforme à l'invention, en utilisant comme polymère isolant de l'acétate de cellulose, comme polyaniline de l'éméraldine protonée par le phosphate acide de dioctyle et comme plastifiant un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

#### a) Préparation de la solution d'éméraldine protonée.

On utilise comme polyaniline, l'éméraldine préparée selon le procédé décrit par Mac Diarmid et al dans L. Alcacer ed. Conducting Polymers, Special Applications, Reidle, 1987, pp. 105-119. Cette polyaniline présente les caractéristiques suivantes :  $M_n = 21500$  et  $M_w = 71000$  g/mol telles que déterminées par chromatographie GPC (chromatographie à perméation de gel). On réalise la protonation de cette polyaniline en introduisant 500 mg de polyéméraldine et 891 mg de phosphate acide de di-iso-octyle dans 100 g de m-crésol. On réalise la réaction de protonation pendant une semaine à la température ambiante sous agitation vigoureuse. Après une semaine, on sépare les fractions solubles et insoluble de polyaniline protonée par centrifugation à 5000 tours/minute pendant 15 minutes. L'analyse gravimétrique montre que 68 % en poids de l'éméraldine de départ a été solubilisée dans le méta-crésol par protonation tandis que 32 % en poids reste insoluble.

b) Préparation de la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans du m-crésol.

Pour une masse totale de 100 g de solution,  
5 on dissout dans 84,8 g de m-crésol, 10 g d'acétate de cellulose (Aldrich, masse moléculaire d'environ 50000 g/mol), 2,5 g de phtalate de diméthyle (99 % Aldrich), 2,5 g de phtalate de diéthyle (99 % Aldrich) et 0,2 g de phosphate de triphényle (99 % Aldrich), à la  
10 température ambiante.

c) Préparation du matériau composite conducteur.

On mélange 2 grammes de la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans le m-crésol, qui contient 304 mg au total d'acétate de  
15 cellulose et de plastifiant avec 1,818 g de la solution de polyaniline protonée dans le m-crésol (fraction de polyaniline soluble séparée en a), qui contient 6,19 mg d'éméraldine (estimés en tant qu'éméraldine non  
20 protonée).

On coule des films à partir de ce mélange par évaporation lente du m-crésol à 50-60°C. Les films ont une teneur en éméraldine de 2 % en poids (estimée en tant qu'éméraldine non protonée).

25 La conductivité des films ainsi obtenus mesurés en utilisant la technique standard à quatre pointes est de  $7.10^{-2}$  S/cm.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1

30 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer un matériau composite à partir des mêmes solutions, sauf que l'on n'introduit

pas de plastifiant dans la solution d'acétate de cellulose.

La conductivité du film obtenu dans ces conditions est inférieure à  $10^{-10}$  S/cm.

5 Ceci démontre clairement que l'utilisation de plastifiant abaisse de façon significative le seuil de percolation.

#### EXEMPLE 2

10 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution de polyaniline protonée dans le m-crésol et la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans le m-crésol, mais on mélange 2 g de la solution d'acétate de cellulose et de  
15 plastifiant contenant 304 mg d'acétate de cellulose et de plastifiant avec 0,6158 g de la solution de polyaniline, soit avec 2,09 mg d'éméraldine (estimé sous forme non protonée). Les films obtenus à partir de cette composition ont une teneur en éméraldine de 0,7 %  
20 en poids (estimation sous forme non protonée). La conductivité du film mesurée comme précédemment est de  $3.10^{-3}$  S/cm.

#### EXEMPLE COMPARATIF 2

25 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2, sauf que la solution d'acétate de cellulose ne contient pas de plastifiant. On obtient ainsi un film ayant une conductivité inférieure à  $10^{-10}$  S/cm, ce qui confirme les résultats obtenus dans  
30 l'exemple 1 sur l'effet bénéfique du plastifiant.

**EXEMPLE 3**

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais pour préparer un film de matériau composite à partir des mêmes solutions, mais en utilisant comme agent protonant l'acide camphosulfonique et des rapports de mélange correspondant à des teneurs en polyaniline du matériau allant de 1 à 8 % en poids.

La figure 1 illustre les résultats obtenus, c'est-à-dire la conductivité du matériau composite ( $\log \sigma$ ) en fonction de la teneur en polyaniline (en % en poids).

**EXEMPLE 4**

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme agent protonant l'acide phénylphosphonique et on mélange les solutions de façon à avoir des teneurs en polyaniline dans le matériau de 0,5 % à 1,8 % en poids.

La figure 2 représente la conductivité du matériau obtenu ( $\log \sigma$ ) en fonction de sa teneur en polyaniline (en % en poids).

**EXEMPLE 5**

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme agent protonant le phosphate de di-n-butyle et on mélange les deux solutions pour avoir des teneurs en polyaniline allant de 0,5 à 11 % en poids. La conductivité du matériau obtenu ( $\log \sigma$ ) en fonction de sa teneur en polyaniline (% en poids) est donnée sur la figure 3.

**EXEMPLE 6**

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais en utilisant d'autres proportions de mélange des deux solutions pour faire varier la teneur en polyaniline du matériau de 0,7 à 4 % en poids.

La figure 4 illustre la conductivité du matériau ( $\log \sigma$ ) en fonction de sa teneur en polyaniline.

Les seuils de percolation calculés à partir des résultats des figures 1 à 4 et de l'équation :

$$\sigma(f) = c(f-f_c)^t.$$

donnée précédemment, sont les suivants :

$f_c = 0,0084$  pour la figure 1 (polyaniline protonée par l'acide camphosulfonique).

$f_c = 0,0044$  pour la figure 3 (polyaniline protonée par le phosphate de di-n-butyle)

$f_c = 0,0041$  pour la figure 4 (polyaniline protonée par le phosphate de di-isooctyle), et

$f_c = 0,0005$  pour la figure 2 (polyaniline protonée par l'acide phénylphosphonique).

Dans les cas de matériaux composites réalisés dans les mêmes conditions que celles des exemples 3 à 6, mais sans l'adjonction du mélange plastifiant, les seuils de percolation sont dix fois supérieurs, par exemples  $f_c > 0,04$  dans ce cas.

De plus, l'observation microscopique des matériaux obtenus sans plastifiant montre la présence d'agrégats de grains de polyaniline alors que de tels agrégats n'apparaissent pas dans le cas des matériaux préparés avec le mélange plastifiant.

Ainsi, les mesures de conductivité électrique et les observations microscopiques confirment le rôle du plastifiant dans l'abaissement du seuil de percolation.

- 5        Une autre propriété très intéressante des films de matériau composite obtenus dans les exemples ci-dessus, est qu'ils conservent la flexibilité excellente de l'acétate de cellulose plastifié.



## REVENDICATIONS

1. Composition pour la fabrication d'un matériau composite conducteur, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une solution dans un solvant  
5 des constituants suivants :

a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant,

b) un polymère isolant choisi parmi les  
10 polymères cellulosiques et les poly(chlorure de vinyle), et

c) un plastifiant du polymère isolant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère isolant est  
15 l'acétate de cellulose.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le plastifiant est constitué par au moins un composé choisi parmi les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle et  
20 les phosphates d'alkyle et/ou d'aryle.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le plastifiant est un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'agent protonant est choisi parmi les monoesters et diesters aliphatiques et/ou aromatiques de l'acide phosphorique, les acides arylsulfoniques et les acides  
25 arylphosphoniques.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent protonant est choisi dans le groupe constitué par les acides

camphosulfoniques, l'acide phénylphosphonique, le phosphate de dibutyle et le phosphate de dioctyle.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le solvant  
5 est le m-crésol.

8. Composition selon les revendications 2 et 7, caractérisée en ce que les rapports des concentrations pondérales du solvant, du polymère isolant et du plastifiant sont dans les gammes suivantes :

- 10                   - acétate de cellulose/m-crésol : de 5 à 12 % en poids, et  
                  - plastifiant/acétate de cellulose : de 30 à 60 % en poids.

9. Procédé de fabrication d'un matériau  
15 composite conducteur contenant une polyaniline, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

1) préparer une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,

2) former à partir de ladite  
20 composition le matériau composite conducteur par évaporation du solvant.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on prépare la composition en mélangeant une première solution de la polyaniline protonée dans le solvant à une deuxième solution dans  
25 le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

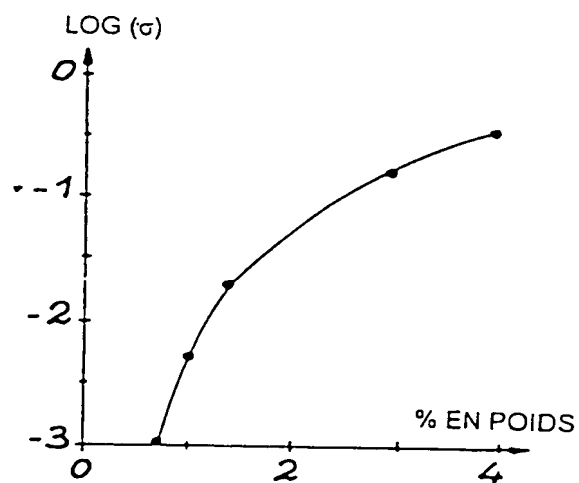
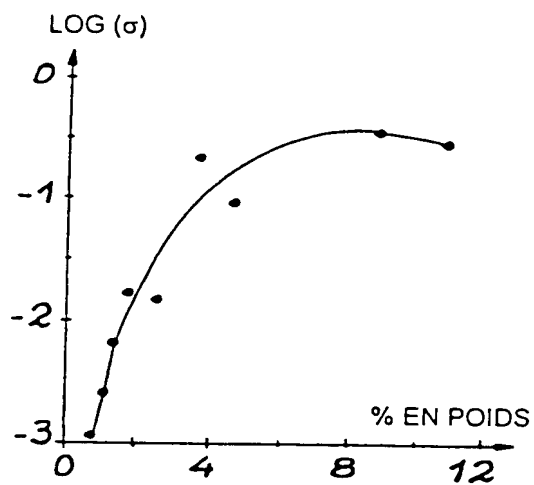
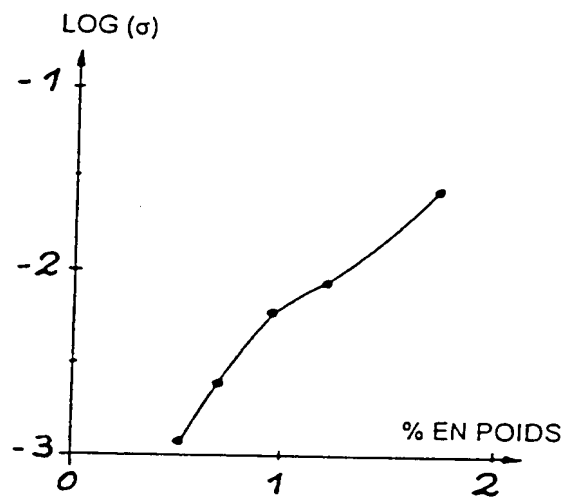
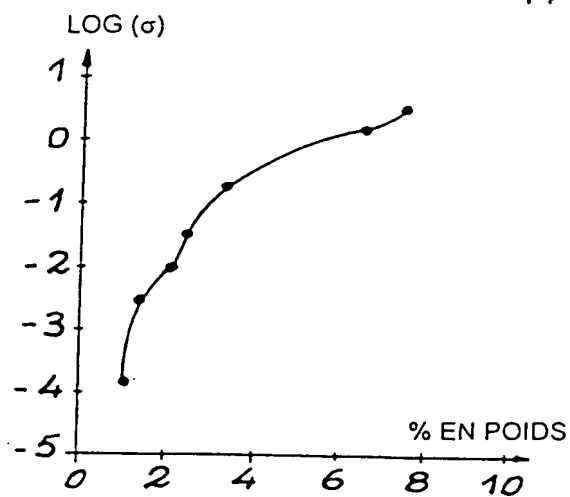
11. Matériau composite conducteur de l'électricité comprenant une matrice d'acétate de cellulose dans laquelle sont répartis une polyaniline conductrice protonée et un plastifiant constitué par un  
30 mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle, ayant une conductivité électronique de  $10^{-6}$  à  $10$  S/cm.

12. Matériau composite selon la revendication 11, caractérisé en ce que sa teneur en polyaniline est de 0,3 à 5 % en poids.

13. Matériau composite selon l'une quelconque  
5 des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la polyaniline est protonée par l'acide phénylphosphonique.



1 / 1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/01408A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 320 780 A (G.R.UNRUH) 14 June 1994 see the whole document ---	1,3-5,9, 10,12
A	US 5 436 796 A (M.ABE & AL) 25 July 1995 see the whole document ---	1,2,5,6, 8,9, 11-13
A	WO 95 28716 A (NESTE OY) 26 October 1995 see the whole document ---	1,3-5
A	EP 0 294 231 A (MONTCLAIR STATE COLLEGE) 7 December 1988 see the whole document ---	1,2,5
A	EP 0 690 457 A (AL-COAT) 3 January 1996 see the whole document ---	1,2
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1997

Date of mailing of the international search report

- 2. 12. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 384 (C-629), 24 August 1989 & JP 01 131288 A (BRIDGESTONE CORP), 24 May 1989, see abstract ---	1,2
A	GHOSH S ET AL: "Polyaniline in the conducting state in neutral medium" SYNTHETIC METALS, MARCH 1992, SWITZERLAND, vol. 46, no. 3, ISSN 0379-6779, pages 349-352, XP000646697 see page 349 - page 352 -----	1,5,9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01408

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5320780 A	14-06-94	US 5425995 A	20-06-95
US 5436796 A	25-07-95	JP 7086093 A	31-03-95
WO 9528716 A	26-10-95	FI 941783 A	19-10-95
		AU 1709695 A	10-11-95
		EP 0756748 A	05-02-97
EP 294231 A	07-12-88	US 4898921 A	06-02-90
		AU 606703 B	14-02-91
		AU 1739288 A	08-12-88
		CA 1331235 A	02-08-94
		JP 1124902 A	17-05-89
EP 690457 A	03-01-96	JP 8003313 A	09-01-96
		US 5618469 A	08-04-97



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. Internationale No  
PCT/FR 97/01408

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 320 780 A (G.R.UNRUH) 14 juin 1994 voir le document en entier ---	1,3-5,9, 10,12
A	US 5 436 796 A (M.ABE & AL) 25 juillet 1995 voir le document en entier ---	1,2,5,6, 8,9, 11-13
A	WO 95 28716 A (NESTE OY) 26 octobre 1995 voir le document en entier ---	1,3-5
A	EP 0 294 231 A (MONTCLAIR STATE COLLEGE) 7 décembre 1988 voir le document en entier ---	1,2,5
A	EP 0 690 457 A (AL-COAT) 3 janvier 1996 voir le document en entier ---	1,2
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 novembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

- 2.12.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Drouot, M-C

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 384 (C-629), 24 août 1989 & JP 01 131288 A (BRIDGESTONE CORP), 24 mai 1989, voir abrégé ---	1,2
A	GHOSH S ET AL: "Polyaniline in the conducting state in neutral medium" SYNTHETIC METALS, MARCH 1992, SWITZERLAND, vol. 46, no. 3, ISSN 0379-6779, pages 349-352, XP000646697 voir page 349 - page 352 -----	1,5,9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Internationale No

PCT/FR 97/01408

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5320780 A	14-06-94	US 5425995 A	20-06-95
US 5436796 A	25-07-95	JP 7086093 A	31-03-95
WO 9528716 A	26-10-95	FI 941783 A	19-10-95
		AU 1709695 A	10-11-95
		EP 0756748 A	05-02-97
EP 294231 A	07-12-88	US 4898921 A	06-02-90
		AU 606703 B	14-02-91
		AU 1739288 A	08-12-88
		CA 1331235 A	02-08-94
		JP 1124902 A	17-05-89
EP 690457 A	03-01-96	JP 8003313 A	09-01-96
		US 5618469 A	08-04-97

[illegible]